

06.10.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年10月30日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-370779
[ST. 10/C]: [JP2003-370779]

出 願 人
Applicant(s): 株式会社ブリヂストン

REC'D 26 NOV 2004

WIPO

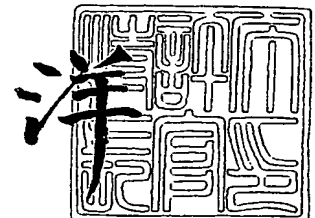
PCT

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 P03-114
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G11B 7/24
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン内
 【氏名】 北野 秀樹
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン内
 【氏名】 村山 賢治
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン内
 【氏名】 稲宮 隆人
【発明者】
 【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 1 - 1 株式会社ブリヂストン内
 【氏名】 小坪 秀史
【特許出願人】
 【識別番号】 000005278
 【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン
【代理人】
 【識別番号】 100100354
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 江藤 聡明
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 119438
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

活性水素を有する官能基及び光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シートであって、

光硬化性組成物が、さらに活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも 2 個有する化合物を含んでいることを特徴とする光硬化性転写シート。

【請求項 2】

活性水素を有する官能基がヒドロキシル基である請求項 1 に記載の光硬化性転写シート。

【請求項 3】

活性水素を有する官能基と反応性を有する基がイソシアネート基である請求項 1 又は 2 に記載の光硬化性転写シート。

【請求項 4】

光硬化性組成物が、さらに光重合性官能基を有する反応性希釈剤を含んでいる請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項 5】

反応性ポリマーが、活性水素を有する官能基を 0.1 ～ 10 モル% 含む請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項 6】

活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも 2 個有する化合物が、光硬化性組成物中に 0.2 ～ 2 質量% の範囲で含まれる請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項 7】

反応性ポリマーが、光重合性官能基を 1 ～ 50 モル% 含む請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項 8】

光重合性官能基が、(メタ)アクリロイル基である請求項 7 に記載の光硬化性転写シート。

【請求項 9】

反応性ポリマーのガラス転移温度が 20℃ 以下である請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項 10】

反応性ポリマーの数平均分子量が 10000 ～ 300000 である請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項 11】

反応性ポリマーの重量平均分子量が 10000 ～ 300000 である請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項 12】

光硬化性組成物が、光重合開始剤を 0.1 ～ 10 質量% 含む請求項 1 ～ 11 のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項 13】

活性水素を有する官能基と、活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも 2 個有する化合物とを反応させた後の光硬化性転写層が、動的粘弾性測定装置を用いるクリープ試験において、常温で、応力 50 Pa、120 秒間の条件で、時間 [t] (秒) に対する歪み [γ] (%) の関係が、直線性を示し、且つ下記式：

$$\log \gamma = a + b \cdot \log t$$

(但し、a が実数を表し、b が 0.10 ～ 0.53 の範囲にある) を満足する請求項 1 ～ 12 のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項 14】

380～420 nmの波長領域の光透過率が70%以上である請求項1～13のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項15】

380～800 nmの波長領域の光透過率が70%以上である請求項1～14のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項16】

光硬化性転写層の厚さが5～300 μmである請求項1～15のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項17】

光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シートであって、

光硬化性転写層が、動的粘弾性測定装置を用いるクリープ試験において、常温で、応力50 Pa、120秒間の条件で、時間[t] (秒) に対する歪み[γ] (%) の関係が、直線性を示し、且つ下記式：

$$\log \gamma = a + b \cdot \log t$$

(但し、aが実数を表し、bが0.10～0.53の範囲にある) を満足することを特徴とする光硬化性転写シート。

【請求項18】

光硬化性転写層の一方又は両方の表面に、剥離シートが設けられている請求項1～17のいずれかに記載の光硬化性転写シート。

【請求項19】

光硬化性転写シートが長尺状であり、かつ光硬化性転写層と剥離シートの幅が略同一である請求項18に記載の光硬化性転写シート。

【請求項20】

下記の工程(2)～(4)：

(2) 請求項18又は19に記載の光硬化性転写シートの一方向の剥離シートを除去する工程；

(3) 表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って反射層が設けられた基板の該反射層上に、該光硬化性転写シートの光硬化性転写層の表面が該反射層の凹凸表面に接触するように裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該反射層の凹凸表面に沿って密着された積層体を形成する工程；及び

(4) 該積層体からもう一方の剥離シートを除去する工程、を含むことを特徴とする光情報記録媒体の製造方法。

【請求項21】

前記工程(2)の前に、

(1) 光硬化性転写シートを円盤状に打ち抜く工程；又は

(1) 光硬化性転写シートの光硬化性転写層と一方の剥離シートを円盤状に打ち抜き、もう一方の剥離シートをそのまま残す工程；

を行う請求項20に記載の光情報記録媒体の製造方法。

【請求項22】

前記工程(4)を行った後、さらに

(5) 該積層体の剥離シートが除去された光硬化性転写層の表面に、記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有するスタンプの該凹凸表面を裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着した積層体を形成する工程；

(6) 該スタンプを有する積層体の光硬化性転写層を紫外線照射により硬化させ、次いでスタンプを除去することにより、光硬化性転写層の表面に凹凸を設ける工程；

を含む請求項20又は21に記載の光情報記録媒体の製造方法。

【請求項23】

前記(5)～(6)の工程を行った後、さらに

(7) 光硬化性転写層の凹凸表面に反射層を設ける工程；
を含む請求項 2 2 に記載の光情報記録媒体の製造方法。

【請求項 2 4】

請求項 2 0 ～ 2 3 のいずれかに記載の製造方法により得られる光情報記録媒体。

【書類名】明細書

【発明の名称】光硬化性転写シート、これを用いた光情報記録媒体の製造方法、及び光情報記録媒体

【技術分野】

【0001】

本発明は、DVD (Digital Versatile Disc)、CD (Compact Disc) 等の大容量の文字、音声、動画像等の情報をデジタル信号として記録された及び／又は記録可能な光情報記録媒体、その製造方法及びこれらに有利に使用される光硬化性転写シートに関する。

【背景技術】

【0002】

デジタル信号として表面にピット形成された記録済み光情報記録媒体として、オーディオ用CD、CD-ROMが広く使用されているが、最近、動画像と記録も可能な両面にピット記録がなされたDVDが、CDの次世代記録媒体として注目され、徐々に使用されるようになってきている。またピット及びグループが形成されたユーザが記録可能なCD-R、CD-RW、DVD-R、DVD-RW等も注目されている。

【0003】

両面に記録層を持つDVDには、例えば、図8に示すようにそれぞれ片面に信号ピットを形成した2枚の透明樹脂基板1、2の該信号ピット形成面にそれぞれ反射層1a、2aを形成し、これら反射層1a、2aを互いに対面させた状態で基板1、2を接着剤層3を介して貼り合わせ、接合した両面読み出し方式のもの、及び、図9に示すように、それぞれ片面に信号ピットを形成した基板1、2において、一方の基板1の信号ピット面に半透明層1bを形成すると共に、他方の基板2の信号ピット面に反射層2aを形成し、これら半透明反射層1bと反射層2aとを対向させた状態で基板1、2を接着剤層3を介して貼り合わせ、接合した片面読み出し方式のものが知られている。

【0004】

両面読み出しDVDの製造は、従来、一般に前記信号ピットの凹凸が雄雌反対の凹凸を有するスタンプを用いて、ポリカーボネート樹脂を溶融し、射出成形することにより表面に凹凸を有する透明樹脂基板を作製し、この凹凸表面にアルミニウム等の金属をスパッタリング等により蒸着することによって反射層を形成し、この反射層が形成された透明樹脂基板2枚を反射層を対向させて接着剤で貼り合わせるにより行われていた。

【0005】

2002年2月10日に次世代光ディスクの統一規格「ブルーレイ・ディスク (Blu-ray Disc)」が提案された。主な仕様は、記録容量: 23.3/25/27GB、レーザ波長: 405nm (青紫色レーザ)、レンズ開口数(N/A): 0.85、ディスク直径: 120mm、ディスク厚: 1.2mm、トラックピッチ: 0.32μm等である。

【0006】

上記のようにブルーレイ・ディスクでは、溝の幅が狭く、且つピットも小さくなっている。このため読み取りレーザのスポットを小さく絞る必要があるが、スポットを小さくするとディスクの傾きによる影響を大きく受けるようになり、再生しようとするDVDがわずかに曲がっていても再生できなくなる。このような不利を補うため、基板の厚さを薄くし、またレーザ照射側のピット上のカバー層の厚さを0.1mm程度にすることが考えられている。

【0007】

非特許文献1の68頁に上記要求に合うDVDの製造方法が記載されている。図10を参照しながら説明する。凹凸表面に反射層 (又は記録層) 6aを有するディスク基板(1.1mm) 4aのその反射層上に紫外線硬化樹脂5Aを塗布により設け、凹凸表面に反射層 (又は記録層) を有するポリカーボネート製スタンプ4bの上に紫外線硬化樹脂5Bを塗布により設ける。次いで、基板を表裏反転させて、基板とスタンプを貼り付け、スタンプ側から紫外線を照射して紫外線硬化樹脂5A及び5Bを硬化させる。紫外線硬化樹脂5Bの層からスタンプ4bを除去し、その凹凸面に反射層 (又は記録層) 6bを形成し、その上に

カバー層（厚さ 0.1 mm 程度）7 を形成する。

【0008】

上記の方法において、ディスク基板及びスタンプの表面には、塗布により紫外線硬化樹脂が設けられ、さらにその後基板を表裏反転させて、スタンプと貼り付けている。このように塗布及び反転の複雑な工程を行う必要があり、また反転して基板とスタンプを貼り付けする際、粘着性な紫外線硬化樹脂同士の接触の際に気泡の発生等の不利があり、良好な貼り付けを行うことができないとの問題がある。さらに、上記紫外線硬化樹脂は硬化時に収縮が大きく、得られる媒体の反り等の変形が目立つとの問題もある。

【0009】

上記問題点が改良可能な DVD 等の光情報記録媒体の製造方法が、WO 03/032305 A1 に開示されている。ここには、光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み且つ加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写シートを用いた製造方法が記載されている。即ち、上記紫外線硬化性樹脂の代わりに、固体状の上記光硬化性転写シートを用いて、スタンプに押圧することにより凹凸面を転写して上記問題点が回避できる。

【0010】

【特許文献 1】 WO 03/032305 A1

【非特許文献 1】 日経エレクトロニクス (NIKKEI ELECTRONICS)、2001. 11. 5 号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

しかしながら、上記光硬化性転写シートは、常温でも押圧により基板やスタンプの凹凸面を転写することができるため、この転写シートをロール状に製造したり、ロール状で保存した際、光硬化性転写層の成分がにじみ出す場合があることが明らかとなった。即ち、上記光硬化性転写シートは、一般に軟化しやすい光硬化性転写層の両側を剥離シートで挟んだ構造を有しているが、実際の製造において、例えばこの光硬化性転写層と剥離シートを同一幅で長尺状シート（以下、フルエッジともいう）のロールとした場合、光硬化性転写層の成分がロールの側面にしみ出し、製造装置、作業員等を汚染する場合があり、これにより作業性が低下するとの問題が発生することが明らかとなった。さらには、ロールを貯蔵している間に、その荷重によりシートの厚さが変化する等の問題も発生する。

【0012】

これらを防止する目的で、光硬化性転写層に接着する剥離シートの幅を転写層より大きくした長尺状シート（このような構造のシートを、以下ドライエッジとも言う）をロールにしたものを用いて作業を行う方法が考えられる。しかしながら、このような方法を用いても、作業性はやや向上するものの、前記貯蔵中のシート厚の変動を抑えることはできない。

【0013】

従って、本発明は、DVD 等の厚さが薄く、高容量の光情報記録媒体の製造に有利な光硬化性転写シートであって、作業性に優れた光硬化性転写シートを提供することをその目的とする。

【0014】

また、本発明は、DVD 等の厚さが薄く、高容量の薄い光情報記録媒体の製造に有利な光硬化性転写シートであって、長尺状シートのロールの状態でも、光硬化性転写層の成分のしみ出しが無く、シート厚の変動も起こさない光硬化性転写シートを提供することをその目的とする。

【0015】

さらに、上記光情報記録媒体の製造方法を提供することをその目的とする。

【0016】

また、上記製造方法により得られる厚さの薄い光情報記録媒体を提供することをその目

的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

上記目的は、活性水素を有する官能基及び光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シートであって、

光硬化性組成物が、さらに活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも2個有する化合物を含んでいることを特徴とする光硬化性転写シートにより達成することができる。

【0018】

上記光硬化性転写シートは、反応性ポリマーの活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも2個有する化合物とを反応させる（一般に、塗布後、常温24時間後）ことにより、転写層が僅かに架橋し、これにより転写層のしみ出し、厚さ変動が有効に防止される。

【0019】

上記光硬化性転写シートにおいて、活性水素を有する官能基は、一般にヒドキシル基である。また活性水素を有する官能基と反応性を有する基がイソシアネート基であることが好ましい。イソシアネート基は、ヒドロキシル基等と常温での硬化が可能であり、作業性が良好である。

【0020】

活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも2個有する化合物が、光硬化性組成物中に0.2～2質量%の範囲で含まれていることが好ましい。転写層のしみ出しを防止するために適当な架橋がもたらされる。この場合、基板やスタンプの凹凸の良好な転写性も維持される。

【0021】

また、反応性ポリマーが、活性水素を有する官能基を0.1～10モル%含んでいることが好ましい。転写層のしみ出しを防止する程度の適当な架橋が得られる。

【0022】

さらに、反応性ポリマーが、光重合性官能基を1～50モル%含むことが適当な硬化性、硬化被膜強度を得る上で好ましい。光重合性官能基が、（メタ）アクリロイル基であることが、硬化性の点で好ましい。光硬化性組成物が、光重合開始剤を0.1～10質量%含むことが適当な硬化性を得る上で好ましい。光硬化性転写シートの厚さが1～1200 μm （特に5～300 μm ）であることが、転写性、作業性の点から好ましい。反応性ポリマーの数平均分子量が10000～300000であること、また重量平均分子量が10000～300000であることが好ましい。転写性、作業性の点から好ましい。

【0023】

光硬化性転写シートは380～420nmの波長領域（好ましくは380～600nm、特に380～800nmの波長領域）の光透過率が70%以上であることが好ましい。これにより得られる媒体にレーザによる信号の読み取りを行った場合に、エラーの無い操作が保証される。上記光硬化性転写シートの硬化収縮率が8%以下であることが好ましい。

【0024】

活性水素を有する官能基と、活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも2個有する化合物とを反応させた後の光硬化性転写層が、動的粘弾性測定装置を用いるクリープ試験において、常温で、応力50Pa、120秒間の条件で、時間[t]に対する歪み[γ] (%) の関係が、直線性を示し、且つ下記式：

$$\log \gamma = a + b \cdot \log t$$

（但し、aが実数を表し、bが0.10～0.53の範囲にある）を満足することが好ましい。転写層のしみ出しを防止すると共に基板やスタンプの凹凸の転写性にも優れたものが得られる。

【0025】

光硬化性転写シートにおいて、光硬化性組成物のガラス転移温度が20℃以下であることが一般的で、特に反応性ポリマーのガラス転移温度が20℃以下であることが好ましい。凹凸面の転写性の向上に有利である。

【0026】

また、前記目的は、光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シートであって、光硬化性転写層が、動的粘弾性測定装置を用いるクリープ試験において、常温で、応力50Pa、120秒間の条件で、時間[t]（秒）に対する歪み[γ]（%）の関係が、直線性を示し、且つ下記式：

$$\log \gamma = a + b \cdot \log t$$

（但し、aが実数を表し、bが0.10～0.53の範囲にある）を満足することを特徴とする光硬化性転写シートにより達成することができる。

【0027】

上記光硬化性転写シートは、前記の、活性水素を有する官能基及び光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シートであって、光硬化性組成物が、さらに活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも2個有する化合物を含んでいることを特徴とする光硬化性転写シートを、活性水素を有する官能基と、活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも2個有する化合物とを反応させる（一般に常温で24時間後）ことにより有利に得ることができる。

【0028】

前述したいずれの光硬化性転写シートにおいても、光硬化性転写層の両方の表面に、剥離シートが設けられていることが、実際の製造の効率を向上させ好ましい。また光硬化性転写シートが長尺状であり、かつ光硬化性転写層と剥離シートの幅が略同一であることが、作業性の向上、コスト削減に有効であり好ましい。

【0029】

本発明の上記光硬化性転写シート用いて、下記の工程（2）～（4）：

（2）上記光硬化性転写シート的一方の剥離シートを除去する工程；

（3）表面に記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有し、さらに該凹凸表面の凹凸に沿って反射層が設けられた基板の該反射層上に、該光硬化性転写シートの光硬化性転写層の表面が該反射層の凹凸表面に接触するように裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該反射層の凹凸表面に沿って密着された積層体を形成する工程；及び

（4）該積層体からもう一方の剥離シートを除去する工程、を含むことを特徴とする製造方法により光情報記録媒体を得ることができる。

【0030】

なお、前記工程（2）の工程は、

（1）上記の光硬化性転写シートを円盤状に打ち抜く工程；又は

（1）上記の光硬化性転写シートの光硬化性転写層と一方の剥離シートを円盤状に打ち抜き、もう一方の剥離シートをそのまま残す工程；を行うことが好ましい。

【0031】

後者の場合、工程（2）において、剥離シートの除去は打ち抜かれた側の剥離シートを除去することが好ましい。

【0032】

前記工程（4）を行った後、さらに

（5）該積層体の剥離シートが除去された光硬化性転写層の表面に、記録ピット及び／又はグループとしての凹凸を有するスタンプの該凹凸表面を裁置し、これらを押圧して該光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着した積層体を形成する工程；

(6) 該スタンプを有する積層体の光硬化性転写層を紫外線照射により硬化させ、次いでスタンプを除去することにより、光硬化性転写層の表面に凹凸を設ける工程；を含むのが一般的である。

【0033】

前記(6)の工程を行った後、さらに

(7) 光硬化性転写層の凹凸表面に反射層を設ける工程；を含むこともできる。

【0034】

本発明は、また上記の製造方法により得られる光情報記録媒体にもある。

【発明の効果】

【0035】

本発明の光硬化性転写シートは、DVD等の厚さが薄く、高容量の光情報記録媒体の製造に有利な光硬化性転写シートであって、製造時に使用される長尺状シートのロール形態にしても、光硬化性転写層の成分のしみ出しが無く、シート厚の変動もないものであり、特に作業性に優れた光硬化性転写シートといえることができる。即ち、常温転写に有利な光重合性官能基を有する反応性ポリマーの光硬化性転写層に、特定の多官能性の反応性化合物を含ませることにより、製造作業中、貯蔵中の光硬化性転写層からの成分のしみ出しを抑えることができ、さらに貯蔵中等におけるシート厚の変動も抑えることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0036】

以下に図面を参照して本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0037】

図1は本発明で使用される光硬化性転写シート10の実施形態の一例を示す断面図である。光硬化性転写層11は、両面に剥離シート12a, 12bを有する。剥離シートは一方のみでも、無くても良い。使い方により適宜設定される。

【0038】

光硬化性転写層11は、スタンプの凹凸表面を押圧することにより精確に転写できるように、加圧により変形し易い層であるとともに、反応性ポリマーを僅かに架橋させることにより転写層のしみ出し、層厚変動が大きく抑えられた層とすることができる。即ち、光硬化性転写層11は、活性水素を有する官能基及び光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み、さらにこのポリマーの活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも2個有する化合物(特に、ジイソシアネート化合物)をも少量含んでいるため、転写層を有するシートの処理中或いは保存中に、これらが相互に反応して僅かに架橋し、転写層の粘度を上昇させる。これにより、転写層のしみ出し、層厚変動が大きく抑えることができる。

【0039】

上記光硬化性転写シートは、情報の高密度化のため、再生レーザにより読み取りが容易なように380～420nmの波長領域の光透過率が70%以上であることが好ましい。特に、380～420nmの波長領域の光透過率が80%以上であることが好ましい。従って、この転写シートを用いて作製される本発明の光情報記録媒体は380～420nmの波長のレーザを用いてピット信号を再生する方法に有利に使用することができる。

【0040】

上記光硬化性転写シート10を用いて、本発明の光情報記録媒体を、例えば下記の図2に示すように製造することができる。

【0041】

光硬化性転写シート10は、先ず円盤状に打ち抜かれる。この際、光硬化性転写層11と両面の剥離シート12a, 12b全てを打ち抜く場合(一般にフルエッジの場合)と、光硬化性転写層11と一方の剥離シート12bを円盤状に打ち抜き、もう一方の剥離シート12aをそのまま残す場合(一般にドライエッジの場合)があり、適宜選択して行われる(1)。このように予めの打ち抜き作業は、本発明の光硬化性転写シートを用いること

により、転写層のしみ出し、はみ出し無く、作業性良く行うことができる。

【0042】

次いで、光硬化性転写シート10から剥離シート12aを除去し、剥離シート12b付き光硬化性転写層を用意する(2)。表面に記録ピットとしての凹凸を有する基板21の該凹凸表面の半透明反射層23(一般にAgX等の反射率の比較的低い反射層)上に、剥離シートの無い側を対向させて光硬化性転写シート11を押圧する(3)。これにより光硬化性転写シートの表面が該凹凸表面に沿って密着された積層体(11, 23, 21からなる)を形成する。この構成で光情報記録媒体として使用する場合は、光硬化性転写シート11を紫外線照射により硬化させ、剥離シート12bを除去する(4)。

【0043】

次いで、表面に記録ピットとしての凹凸を有するスタンプ24を、積層体から剥離シート12bを除去して未硬化状態の光硬化性転写シート11の表面(基板と接触していない側の表面)に押圧する(5)。光硬化性転写シート11の表面がスタンプ24の凹凸表面に沿って密着した積層体(21, 23, 11, 24からなる)を形成し、そして積層体の光硬化性転写シートを紫外線照射により硬化させた(6)のちスタンプ24を除去することにより、硬化シートの表面に記録ピット等の凹凸を設ける。これにより、基板11、反射層23及び硬化した光硬化性転写シート11から成る積層体(光情報記録媒体)を得る。通常、この凹凸上(硬化シートの表面)に、反射層(一般にAl等の高反射率の反射層)25を設け(7)、さらにその上に有機ポリマーフィルム(カバー層)26を接着剤層を介して貼付する(8)。これにより図3に示す光情報記録媒体を得る。記録ピットを有する硬化シートの表面に、さらに光硬化性転写シートを押圧し、紫外線照射により硬化させても良い。或いは、硬化シートの表面に紫外線硬化性樹脂を塗布、硬化させても良い。半透明反射層は、通常のAl等の反射層でも良い(両面読み出し用)。また反射層23を半透明反射層、半透明反射層26を高反射率の反射層としても良い。さらにスタンプは、凹凸を有する基板であっても良い。

【0044】

また、(7)の工程で高反射層の代わりに半透明反射層を設け、同様に(2)～(7)の工程を繰り返すことにより、記録ピットを三層以上形成することもできる。

【0045】

上記方法においては、再生専用の光情報記録媒体について説明をしたが、記録可能な光情報記録媒体についても同様に行うことができる。記録可能媒体の場合、グループ或いはグループ及びピットを有しており、この場合反射層及び半透明反射層の代わりに金属記録層(色素記録層の場合や金属記録層の反射率が低い場合は、記録層及び反射層)が一般に設けられる。それ以外は上記と同様に光情報記録媒体を製造することができる。

【0046】

本発明では、記録ピット及び／又はグループである凹凸形状を、光硬化性転写層11と基板21とを100℃以下の比較的低い温度(好ましくは常温)で押圧する(好ましくは減圧下)ことにより精確に転写されるように光硬化性転写シートが設計されている。基板21と、光硬化性転写層11との重ね合わせは、一般に圧着ロールや簡易プレスで行われる(好ましくは減圧下)。また、光硬化性転写層11の硬化後の層は、基板21の表面の反射層に用いられる金属との接着力が良好で剥離することはない。必要により反射層上に接着促進層を設けても良い。

【0047】

本発明では、記録ピット及び／又はグループである凹凸形状を、光硬化性転写層11とスタンプ24とを100℃以下の低温(好ましくは常温)で押圧する(好ましくは減圧下)ことにより精確に転写されるように光硬化性転写シートが設計されている。スタンプ21と、光硬化性転写シート11との重ね合わせは、一般に圧着ロールや簡易プレスで行われる(好ましくは減圧下)。また、光硬化性転写層11の硬化後の層は、スタンプに用いられるニッケルなどの金属との接着力が極めて弱く、光硬化性転写シートをスタンプから容易に剥離することができる。

【0048】

基板 21 は、一般に厚板（通常 0.3～1.5 mm、特に 1.1 mm 程度）であるので、従来の射出成形法で作製することが一般的である。しかし光硬化性転写シートとスタンプを用いて製造しても良い。本発明の光硬化性転写シートは 300 μ m 以下（好ましくは 150 μ m 以下）に薄くすることができるので、もう一方の基板を従来法で作製し、基板の厚さを大きくすることができるのでピット形状の転写精度を上げることができる。

【0049】

上記工程において、光硬化性転写層を基板に押圧する際、或いはスタンプを光硬化性転写層に押圧する際に、減圧下に押圧を行うことが好ましい。これにより、気泡の除去等が円滑に行われる。

【0050】

上記減圧下の押圧は、例えば、減圧下に 2 個のロール間に、光硬化性転写シートとスタンプを通過させる方法、あるいは真空成形機を用い、スタンプを型内に裁置し、減圧しながら光硬化性転写シートをスタンプに圧着させる方法を挙げることができる。

【0051】

また、二重真空室方式の装置を用いて減圧下の押圧を行うことができる。図 4 を参照しながら説明する。図 4 には二重真空室方式のラミネータの一例が示されている。ラミネータは下室 41、上室 42、シリコンゴムシート 43、ヒータ 45 を備えている。ラミネータ内の下室 41 に、凹凸を有する基板と光硬化性転写シートとの積層体 49、又は基板と光硬化性転写シートとスタンプとの積層体 49 を置く。上室 42 及び下室 41 共に排気する（減圧する）。積層体 49 をヒータ 45 で加熱し、その後、下室 41 を排気したまま上室 42 を大気圧に戻し、積層体を圧着する。冷却して積層体を取り出し、次工程に移す。これにより排気時に脱泡が十分に行われ、気泡の無い状態で、スタンプ又は基板と光硬化性転写シートとを圧着することができる。

【0052】

本発明で使用される光硬化性転写シートは、活性水素を有する官能基及び光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含み、さらに活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも 2 個有する化合物を含む、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有するものである。

本発明の光硬化性組成物は、一般に、上記活性水素を有する官能基及び光重合性官能基を有する反応性ポリマー（一般にガラス転移温度が 20℃ 以下のもの）、そして活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも 2 個有する化合物、さらに光重合性官能基（好ましくは（メタ）アクリロイル基）を有する化合物（モノマー及びオリゴマー）、光重合性開始剤及び、所望により他の添加剤から構成される。

【0053】

上記活性水素を有する官能基及び光重合性官能基を有する反応性ポリマーとしては、例えばアルキルアクリレート（例、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート）及び／又はアルキルメタクリレート（例、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート）から得られる単独重合体又は共重合体（即ちアクリル樹脂）で、且つ、主鎖又は側鎖に光重合性官能基及び活性水素を有する官能基を有するものである。従って、このような反応性ポリマーは、例えば、上記 1 種以上の（メタ）アクリレートと、ヒドロキシル基等の官能基を有する（メタ）アクリレート（例、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート）とを共重合させ、得られた重合体とイソシアナトアルキル（メタ）アクリレートなどの、重合体の官能基と反応し且つ光重合性基を有する化合物と反応させることにより得ることができる。その際、ヒドロキシル基が残るようにイソシアナトアルキル（メタ）アクリレートの量を調節して使用することにより、活性水素を有する官能基としてヒドロキシル基及び光重合性官能基を有する反応性ポリマーが得られる。

【0054】

或いは上記において、ヒドロキシル基の代わりにアミノ基を有する（メタ）アクリレー

ト（例、2-アミノエチル（メタ）アクリレート）を用いることにより活性水素を有する官能基としてアミノ基を有する、光重合性官能基含有反応性ポリマーを得ることができる。同様に、活性水素を有する官能基としてカルボキシ基等を有する、光重合性官能基含有反応性ポリマーも得ることができる。

【0055】

また、上記のようにイソシアナトアルキル（メタ）アクリレート等を用いてウレタン結合を介して光重合性基を形成しているが、他の方法、例えばカルボン酸を含むアクリル樹脂を形成し、このカルボン酸にエポキシ基を有する（メタ）アクリレート（例、グリシジル（メタ）アクリレート）を反応させて光重合性基を形成することもできる。

【0056】

本発明では、前記光重合性官能基をウレタン結合を介して有するアクリル樹脂が好ましい。

【0057】

本発明の上記反応性ポリマーは、光重合性官能基を一般に1～50モル%、特に5～30モル%含むことが好ましい。この光重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基が好ましく、特にアクリロイル基、メタクリロイル基が好ましい。

【0058】

また、反応性ポリマーが、ヒドロキシ基等の活性水素を有する官能基を0.1～10モル%、特に0.5～5モル%含んでいることが好ましい。転写層のしみ出しを防止する程度の適当な架橋が得られる易い。

【0059】

またこの反応性ポリマーのガラス転移温度は、一般に20℃以下であり、ガラス転移温度を20℃以下とすることにより、得られる光硬化性転写層がスタンプの凹凸面に圧着されたとき、常温においてもその凹凸面に緊密に追従できる可撓性を有することができる。特に、ガラス転移温度が15℃～-50℃、特に15℃～-10℃の範囲にすることにより追従性が優れている。ガラス転移温度が高すぎると、貼り付け時に高圧力及び高圧力が必要となり作業性の低下につながり、また低すぎると、硬化後の十分な高度が得られなくなる。

【0060】

さらに、本発明の反応性ポリマーは、一般に数平均分子量が5000～1000000、好ましくは10000～300000であり、また重量平均分子量が一般に5000～1000000、好ましくは10000～300000であることが好ましい。

【0061】

上記活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも2個有する化合物としては、イソシアネート化合物、エポキシ化合物等を挙げることができるが、常温でも高い反応性を有するイソシアネート化合物が使い易く好ましい。

【0062】

少なくとも2官能性のイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート（TDI）、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジシクロペンタニルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,2',4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートを挙げることができる。またトリメチロールプロパンのTDI付加体等の3官能以上のイソシアネート化合物も使用することができる。これらの中でトリメチロールプロパンのヘキサメチレンジイソシアネート付加体が好ましい。

【0063】

本発明の活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも2個有する化合物は、光硬化性組成物中に0.2～4質量%、特に0.2～2質量%の範囲で含まれていることが好ましい。転写層のしみ出しを防止するために適当な架橋がもたらされると共に、基板やスタンプの凹凸の良好な転写性も維持される。上記化合物と反応性ポリマーとの反応

は、転写層形成後、徐々に進行し、常温（一般に25℃）、24時間でかなり反応している。転写層形成用の塗布液を調製した後、塗布するまでの間にも反応は進行するものと考えられる。転写層を形成後、ロール状態で巻き取る前にある程度硬化させることが好ましいので、必要に応じて、転写層を形成時、或いはその後、ロール状態で巻き取る前に加熱して反応を促進させても良い。

【0064】

反応性ポリマーの活性水素を有する官能基と、上記活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも2個有する化合物とを反応させた後（一般に常温（25℃）で24時間後）の光硬化性転写層は、動的粘弾性測定装置を用いるクリープ試験において、常温で、応力50Pa、120秒間の条件で、時間[t]に対する歪み[γ]（%）の関係が、直線性を示し、且つ下記式：

$$\log \gamma = a + b \cdot \log t$$

（但し、aが実数を表し、bが0.10～0.53の範囲にある）を満足することが好ましい。上記条件を満足する転写シートは、転写層のしみ出しが極めて抑制されると共に基板やスタンプの凹凸の転写性にも優れている。bの値が、0.53を超えると、しみ出しが発生しやすくなり、0.10未満の場合は、光情報記録媒体を作製する際の転写性が劣る傾向にある。

【0065】

本発明の光硬化性組成物は、更に光重合性官能基を有する反応性希釈剤を含むことが好ましい。反応性希釈剤としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルポリエトキシ（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、フェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、トリシクロデカンモノ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニルオキシエチル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、アクリロイルモルホリン、N-ビニルカプロラクタム、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル（メタ）アクリレート、o-フェニルフェニルオキシエチル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジプロポキシジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリス〔（メタ）アクリロキシエチル〕イソシアヌレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレートモノマー類、ポリオール化合物（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、トリメチロールプロパン、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ジメチロールシクロヘキサン、ビスフェノールAポリエトキシジオール、ポリテトラメチレングリコール等のポリオール類、前記ポリオール類とコハク酸、マレイン酸、イタコン酸、アジピン酸、水添ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の多塩基酸又はこれらの酸無水物類との反応物であるポリエステルポリオール類、前記ポリオール類とε-カプロラクトンとの反応物であるポリカプロラクトンポリオール類、前記ポリオール類と前記、多塩基酸又はこれらの酸無水物類のε-カプロラクトンとの反応物、ポリカーボネートポリオール、ポリマーポリオール等）と有機ポリイソシアネート（例えば、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジシクロペンタニルジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2,4,4'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2,2',4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等）と水酸基含有（メタ）アクリレート（例えば、2-ヒドロキシエ

チル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル(メタ)アクリレート、シクロヘキサン-1, 4-ジメチロールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート等の反応物であるポリウレタン(メタ)アクリレート、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂等のビスフェノール型エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応物であるビスフェノール型エポキシ(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレートオリゴマー類等を挙げることができる。これら光重合可能な官能基を有する化合物は1種又は2種以上、混合して使用することができる。

【0066】

光重合開始剤としては、公知のどのような光重合開始剤でも使用することができるが、配合後の貯蔵安定性の良いものが望ましい。このような光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン系、ベンジルジメチルケタールなどのベンゾイン系、ベンゾフェノン系、イソプロピルチオキサントン、2-4-ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン系、その他特殊なものとしては、メチルフェニルグリオキシレートなどが使用できる。特に好ましくは、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1、ベンゾフェノン等が挙げられる。これら光重合開始剤は、必要に応じて、4-ジメチルアミノ安息香酸のごとき安息香酸系又は、第3級アミン系などの公知慣用の光重合促進剤の1種または2種以上を任意の割合で混合して使用することができる。また、光重合開始剤のみの1種または2種以上の混合で使用する事ができる。光硬化性組成物中に、光重合開始剤を一般に0.1~20質量%、特に1~10質量%含むことが好ましい。

【0067】

光重合開始剤のうち、アセトフェノン系重合開始剤としては、例えば、4-フェノキシジクロアセトフェノン、4-tert-ブチルジクロアセトフェノン、4-tert-ブチルトリクロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1など、ベンゾフェノン系重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンなどが使用できる。

【0068】

アセトフェノン系重合開始剤としては、特に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルホリノプロパン-1が好ましい。ベンゾフェノン系重合開始剤としては、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチルが好ましい。また、第3級アミン系の光重合促進剤としては、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4, 4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、2-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシルなどが使用できる。特に好ましくは、光重合促進剤としては、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシルなどが挙げられる。

【0069】

本発明の光硬化性転写層はガラス転移温度が20℃以下で、透過率70%以上を満たすように光硬化性組成物を設計することが好ましい。このため、上記光重合可能な官能基を有する化合物及び光重合開始剤に加えて、所望により下記の熱可塑性樹脂及び他の添加剤を添加することが好ましい。

【0070】

上記反応性ポリマー：光重合可能な官能基を有する化合物：光重合開始剤の質量比は、一般に、40～100：0～60：0.1～10、特に60～100：0～40：1～10から好ましい。

【0071】

他の添加剤として、シランカップリング剤（接着促進剤）を添加することができる。このシランカップリング剤としてはビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N- β （アミノエチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシランなどがあり、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して用いることができる。これらシランカップリング剤の添加量は、上記反応性ポリマー100質量部に対し通常0.01～5質量部で十分である。

【0072】

また同様に接着性を向上させる目的でエポキシ基含有化合物を添加することができる。エポキシ基含有化合物としては、トリグリシジルトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート；ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル；1，6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル；アクリルグリシジルエーテル；2-エチルヘキシルグリシジルエーテル；フェニルグリシジルエーテル；フェノールグリシジルエーテル；p-tert-ブチルフェニルグリシジルエーテル；アジピン酸ジグリシジエステルの；o-フタル酸ジグリシジエステルの；グリシジメタクリレート；ブチルグリシジルエーテル等が挙げられる。また、エポキシ基を含有した分子量が数百から数千のオリゴマーや重量平均分子量が数千から数十万のポリマーを添加することによっても同様の効果が得られる。これらエポキシ基含有化合物の添加量は上記反応性ポリマー100質量部に対し0.1～20質量部で十分で、上記エポキシ基含有化合物の少なくとも1種を単独で又は混合して添加することができる。

【0073】

さらに他の添加剤として、加工性や貼り合わせ等の加工性向上の目的で炭化水素樹脂を添加することができる。この場合、添加される炭化水素樹脂は天然樹脂系、合成樹脂系のいずれでも差支えない。天然樹脂系ではロジン、ロジン誘導体、テルペン系樹脂が好適に用いられる。ロジンではガム系樹脂、トール油系樹脂、ウッド系樹脂を用いることができる。ロジン誘導体としてはロジンをそれぞれ水素化、不均一化、重合、エステル化、金属塩化したものを用いることができる。テルペン系樹脂では α -ピネン、 β -ピネンなどのテルペン系樹脂のほか、テルペンフェノール樹脂を用いることができる。また、その他の天然樹脂としてダンマル、コーパル、シェラックを用いても差支えない。一方、合成樹脂系では石油系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂が好適に用いられる。石油系樹脂では脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、共重合系石油樹脂、水素化石油樹脂、純モノマー系石油樹脂、クマロンインデン樹脂を用いることができる。フェノール系樹脂ではアルキルフェノール樹脂、変性フェノール樹脂を用いることができる。キシレン系樹脂ではキシレン樹脂、変性キシレン樹脂を用いることができる。

【0074】

アクリル樹脂も添加することができる。例えば、アルキルアクリレート（例、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート）及び／又はアルキルメタクリレ

ート（例、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート）から得られる単独重合体又は共重合体を挙げることができる。またこれらのモノマーと、他の共重合可能なモノマーとの共重合体も挙げることができる。特に、光硬化時の反応性や硬化後の耐久性、透明性の点からポリメチルメタクリレート（PMMA）が好ましい。

【0075】

上記炭化水素樹脂等のポリマーの添加量は適宜選択されるが、上記反応性ポリマー100質量部に対して1～20質量部が好ましく、より好ましくは5～15質量部である。

【0076】

以上の添加剤の他、本発明の光硬化性組成物は紫外線吸収剤、老化防止剤、染料、加工助剤等を少量含んでもよい。また、場合によってはシリカゲル、炭酸カルシウム、シリコン共重合体の微粒子等の添加剤を少量含んでもよい。

【0077】

本発明の光硬化性組成物からなる光硬化性転写シートは、反応性ポリマー、光重合可能な官能基を有する化合物（モノマー及びオリゴマー）、活性水素と反応性の官能基を少なくとも2個有する化合物及び、所望により他の添加剤とを均一に混合し、押出機、ロール等で混練した後、カレンダー、ロール、Tダイ押出、インフレーション等の製膜法により所定の形状に製膜して用いることができる。支持体を用いる場合は、支持体上に製膜する必要がある。より好ましい本発明の光硬化性接着剤の製膜方法は、各構成成分を良溶媒に均一に混合溶解し、この溶液をシリコンやフッ素樹脂を精密にコートしたセパレーターにフローコート法、ロールコート法、グラビアロール法、マイヤバー法、リップダイコート法等により支持体上に塗工し、溶媒を乾燥することにより製膜する方法である。

【0078】

また、光硬化性転写シートの厚さは1～1200 μm 、特に5～500 μm とすることが好ましい。特に5～300 μm （好ましくは150 μm 以下）が好ましい。1 μm より薄いと封止性が劣り、透明樹脂基板の凸凹を埋め切れない場合が生じる。一方、1000 μm より厚いと記録媒体の厚みが増し、記録媒体の収納、アッセンブリー等に問題が生じるおそれがあり、更に光線透過に影響を与えるおそれもある。

【0079】

上記光硬化性転写シートの両側には剥離シートが貼り付けられていることが好ましい。

【0080】

剥離シートの材料としては、ガラス転移温度が50℃以上の透明の有機樹脂が好ましく、このような材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルサルフォン等のケトン系樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン等のサルフォン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の有機樹脂を主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートが好適に用いることができる。厚さは10～200 μm が好ましく、特に30～100 μm が好ましい。

【0081】

表面に凹凸を有する基板21の材料としては、ガラス転移温度が50℃以上の透明の有機樹脂が好ましく、このような支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルサルフォン等のケトン系樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン等のサルフォン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート

、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の有機樹脂を主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートが転写性、複屈折の点で優れており、好適に用いることができる。厚さは200～2000 μm が好ましく、特に500～1500 μm が好ましい。

【0082】

有機ポリマーフィルムの材料26としては、ガラス転移温度が50℃以上の透明の有機樹脂が好ましく、このような支持体としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル系樹脂、ナイロン46、変性ナイロン6T、ナイロンMXD6、ポリフタルアミド等のポリアミド系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリチオエーテルサルフォン等のケトン系樹脂、ポリサルフォン、ポリエーテルサルフォン等のサルフォン系樹脂の他に、ポリエーテルニトリル、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、トリアセチルセルロース、ポリスチレン、ポリビニルクロライド等の有機樹脂を主成分とする透明樹脂基板を用いることができる。これら中で、ポリカーボネート、ポリメチルメタアクリレート、ポリビニルクロライド、ポリスチレン、ポリエチレンテレフタレートが転写性、複屈折の点で優れており、好適に用いることができる。厚さは10～200 μm が好ましく、特に50～100 μm が好ましい。

【0083】

こうして得られる本発明に光硬化性転写シートは、ガラス転移温度が20℃以下である反応性ポリマーを含む光硬化性組成物からなるものであるが、さらに光硬化性転写層の380～420nmの波長領域の光透過率が70%以上であることが好ましい。即ち、ガラス転移温度が20℃以下とすることにより、光硬化性転写層がスタンプの凹凸面に圧着されたとき、その凹凸面に緊密に追従できる可撓性を有することができる。特に、ガラス転移温度が15℃～50℃の範囲にすることにより追従性が優れている。ガラス転移温度が高すぎると、貼り付け時に高圧力及び高温が必要となり作業性の低下につながり、また低すぎると、硬化後の十分な高度が得られなくなる。

【0084】

光硬化性転写シートは380～420nm（好ましくは380～800nm）の波長領域の光透過率が70%以上であり、これはレーザによる読み取り信号の強度低下を防止するためである。さらに380～420nmの波長領域の光透過率が80%以上であることが好ましい。

【0085】

光硬化性組成物中の反応性ポリマーには重合性官能基を1～50モル%有することが好ましい。これにより、得られる光硬化性転写シートが、硬化後に形状保持可能な強度得ることができる。光重合開始剤は前記のように0.1～10質量%の範囲が好ましく、これより少ないと硬化速度が遅すぎて、作業性が悪く、多すぎると転写精度が低下する。

【0086】

本発明に光硬化性転写シートは、膜厚精度を精密に制御したフィルム状で提供することができるため、基板及びスタンプとの貼り合わせを容易にかつ精度良くおこなうことが可能である。また、この貼り合わせは、圧着ロールや簡易プレスなどの簡便な方法で20～100℃で仮圧着した後、光により常温、1～数十秒で硬化できる上、本接着剤特有の自着力によりその積層体にズレや剥離が起き難いため、光硬化まで自由にハンドリングができるという特徴を有している。

【0087】

本発明の光硬化性転写シートを硬化する場合は、光源として紫外～可視領域に発光する多くのものが採用でき、例えば超高圧、高圧、低圧水銀灯、ケミカルランプ、キセノンランプ、ハロゲンランプ、マーキュリーハロゲンランプ、カーボンアーク灯、白熱灯、レーザ光等が挙げられる。照射時間は、ランプの種類、光源の強さによって一概には決められないが、数秒～数分程度である。

【0088】

また、硬化促進のために、予め積層体を30～80℃に加温し、これに紫外線を照射してもよい。

【0089】

得られた本発明の基板の凹凸表面の反射層は、基板に反射層を金属蒸着（例えばスパッタリング、真空蒸着、イオンプレーティング等）することにより形成する。金属としては、アルミニウム、金、銀、これらの合金等を挙げることができる。硬化シート上の半透明反射層は、金属として銀等を用いて形成される。即ち、上記反射層より低い反射率の反射層にする必要があり、成分、膜厚等が変更される。

【0090】

硬化シートの反射層上に有機ポリマーフィルムを貼り付ける場合、一方に接着剤を塗布し、その上に他方を重ね、硬化させる。接着剤がUV硬化性樹脂の場合はUV照射により、ホットメルト接着剤の場合は、加熱下に塗布し、冷却することにより得られる。

本発明の光情報記録媒体の製造は、通常、上記のように円盤状で処理されるが、シート状で連続的に作成し、最後に円盤状にしてもよい。

【0091】

以下に実施例を示し、本発明についてさらに詳述する。

【実施例】

【0092】

[実施例1]

<光硬化性転写シートの作製>

（反応性ポリマーの作製）

配合I

2-エチルヘキシルメタクリレート	70質量部
メチルメタクリレート	20質量部
2-ヒドロキシエチルメタクリレート	10質量部
ベンゾフェノン	5質量部
トルエン	30質量部
酢酸エチル	30質量部

【0093】

上記の配合の混合物を、穏やかに攪拌しながら、60℃に加熱して重合を開始させ、この温度で10時間攪拌し、側鎖にヒドロキシル基を有するアクリル樹脂を得た。その後、カレンズ MOI（2-イソシアナトエチルメタクリレート；昭和電工（株）製）5質量部を添加し、窒素雰囲気下で穏やかに攪拌しながら50℃で反応させ、光重合性官能基を有する反応性ポリマーの溶液1を得た。

【0094】

得られた反応性ポリマーは、T_gが0℃であり、側鎖にメタクリロイル基を5モル%及びヒドロキシル基を5モル%有していた。

【0095】

配合II

反応性ポリマー溶液1	100質量部
ヘキサンジオールジアクリレート	30質量部
ジイソシアネート（BXX5627、東洋インキ製造（株）製）	0.5質量部
イルガキュア184（チバガイギー（株）製）	1質量部

【0096】

上記配合の混合物を均一に溶解、混練し、剥離シート（幅140mm、長さ300m、厚さ75μm；商品名No. 23、藤森工業（株）製）上に、全面塗布し、乾燥厚さ20±2μmの光硬化性転写シートを形成し、シートの反対側に上記と同一の剥離シートを貼付し、ロール状に巻き上げ、光硬化性転写シートのフルエッジタイプのロール（直径260mm）を得た。

【0097】

[実施例2]

実施例1において、配合IIのジイソシアネートを1.0質量部用いた以外は、同様にして光硬化性転写シートのロールを得た。

【0098】

[実施例3]

実施例1において、配合IIのジイソシアネートを0.1質量部用いた以外は、同様にして光硬化性転写シートのロールを得た。

【0099】

[実施例4]

実施例1において、配合IIのジイソシアネートを3.0質量部用いた以外は、同様にして光硬化性転写シートのロールを得た。

【0100】

[比較例1]

実施例1において、配合IIのジイソシアネートを用いなかった以外は、同様にして光硬化性転写シートのロールを得た。

【0101】

(1) 光硬化性転写シートの評価

(1-1) 転写シートのクリープ試験

上記実施例1～4及び比較例1で得られたロールを25℃で24時間放置した後、転写シートの転写層のクリープ試験を、動的粘弾性測定装置としてレオストレステスRS300 (HAAKE社製)を用いて行った。その際、 $\phi = 20\text{ mm}$ の平行プレートを用いて、測定厚さ1mm (転写層を積層し成形した)、測定温度25℃にて、応力50Pa、120秒間の条件で行った。

【0102】

上記試験結果から、測定された時間 $[t]$ (秒) に対する歪み $[\gamma]$ (%) のプロットしたグラフを図5に示す。これに基づき $\log \gamma$ と $\log t$ の関係を示すグラフを図6に示す。図6より、各例の直線近似の式: $\log \gamma = a + b \cdot \log t$ の a 、 b を求めた。

【0103】

(1-2) しみ出し

実施例1～4又は比較例1で得られたロールを、常温で24時間放置した後、ロール側面の転写層のしみ出しを観察した。下記のように評価した。

○: しみ出しが見られない。

△: しみ出しが若干見られる。

×: しみ出しが相当見られる。

【0104】

(1-3) 転写シートの表面硬度

ガラス板上に、実施例1～4又は比較例1の転写層 (厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$) を転写し、サンプルを得た。サンプルの転写層の表面を、Helmut Fischer社から市販されている超微小硬度計 (フィッヤースコープH100) を用いて、荷重4.0mN、HU (ユニバーサル硬さ; 表面硬度) を測定した。ユニバーサル硬さについては、例えば、材料試験技術、第43巻、No. 2、148頁 (1998年4月) に記載されている。

【0105】

(1-4) 厚み精度

得られた光硬化性転写シートの厚さを 1 m^2 当たり10カ所測定し、厚さのばらつきの程度を測定した。ばらつきが5%以内の場合を○、5%を超える場合を×とした。

【0106】

(2) 得られる光情報記録媒体の評価

光硬化性転写シートのロールを円盤状に打ち抜いた後、一方の剥離シートを除去し、得られた円盤状光硬化性転写シートを、射出成形により成形したピットとしての凹凸面を有

するポリカーボネート基板（厚さ 1.1 mm）の凹凸面に設けられた銀合金の半透過反射層上に、転写シート面と反射層が接触するように配置し、シリコンゴム製のローラを用いて 2 kg の荷重で光硬化性転写シートを押圧し、積層体を形成した（図 2 の（3）に対応）。

【0107】

積層体の光硬化性転写シートのもう一方の剥離シートを除去し、その除去された転写シート表面に、ピットとしての凹凸面を有するニッケル製のスタンプを、シート表面とスタンプの凹凸面とが接触するように配置して、シリコンゴム製のローラを用いて 2 kg の荷重でスタンプを押圧し、積層体を形成し、スタンプの凹凸形状を転写シート表面に転写した。

【0108】

次に、光硬化性転写シート側から、メタルハライドランプを用いて、積算光量 1000 mJ/cm² の条件で UV 照射し、転写シートを硬化させた。

【0109】

積層体からスタンプを剥離、除去し、硬化した光硬化性転写シートの凹凸面上に銀合金をスパッタリングすることにより、アルミニウム反射層（70 nm）を形成した。この上に接着剤を介してポリカーボネートフィルム（厚さ 70 μm；商品名ピュアエース C110-70、帝人（株）製）を貼り付けた。

【0110】

これにより 2 層の凹凸面を有する光情報記録媒体を得た。

【0111】

（2）光情報記録媒体の評価

（2-1）光線透過率（380～420 nm の波長領域）

一方の光硬化性転写シートを、JIS-K6717 に従い 380～420 nm の波長領域の光線透過率を測定した。70% 以上を○、70% 未満を×とした。

【0112】

（2-2）転写性（信号読み取り）

得られた光情報記録媒体の再生波形を、波長 405 nm のレーザを用いて測定し、得られた再生波形と製造に用いたスタンプの波形と比較した。スタンプの波形と一致しているものを○、ほとんど一致しているもの△、ほとんど一致していないものを×とした。

【0113】

得られた試験結果を表 1 に示す。

【0114】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1
ジイシアネット（質量部）	0.5	1.0	0.1	3.0	0.0
b	0.51	0.29	0.55	0.05	0.60
浸み出し	○	○	△	○	×
表面硬度 (N/mm ²)	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
厚み精度	○	○	△	○	×
光線透過率 (380-420nm)	○	○	○	○	○
転写性	○	○	○	△	○

【0115】

実施例 1～4 で得られた光硬化性転写シートのロールはしみ出しがほとんど無く、且つこれを用いて得られる光情報記録媒体のピット形状はほぼ良好なものであり、作業性、転写性共に優れていた。特に、実施例 1 及び 2 はこれらの特性が一層優れていた。一方、比較例 1 のジイソシアネートを含まない転写層から得られた光情報記録媒体は、ピット形状は良好なものであるが、ロールにしみ出しがあり、その製造のための作業性は劣っていた。従って、本発明の光硬化性転写シートは、得られる光情報記録媒体の特性を劣化させることなく、その製造のための作業性を向上させたものであるとすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0116】

【図 1】 本発明の光硬化性転写シートの実施形態の一例を示す断面図

【図 2】 本発明の光情報記録媒体の製造方法の一例を示す断面図である。

【図 3】 本発明の光情報記録媒体の一例を示す断面図である。

【図 4】 二重真空室方式の装置を用いた押圧法を説明するための該略図である。

【図 5】 実施例における、時間 $[t]$ (秒) に対する歪み $[\gamma]$ (%) をプロットしたグラフである。

【図 6】 図 5 に基づく $\log \gamma$ と $\log t$ の関係を示すグラフである。

【図 7】 従来の光情報記録媒体を示す断面図である。

【図 8】 従来の別の光情報記録媒体を示す断面図である。

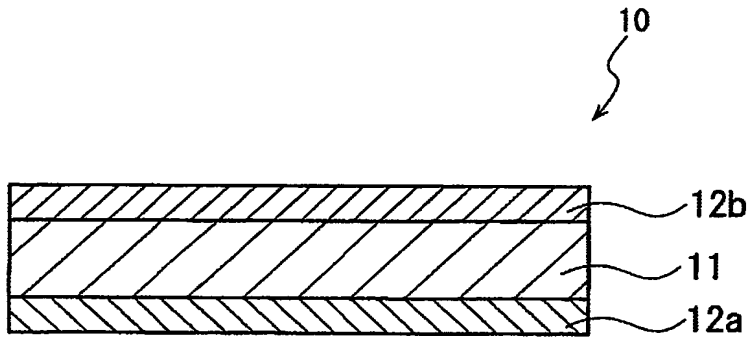
【図 9】 日経エレクトロニクスに記載の光情報記録媒体の製造方法の手順を示す断面図である。

【符号の説明】

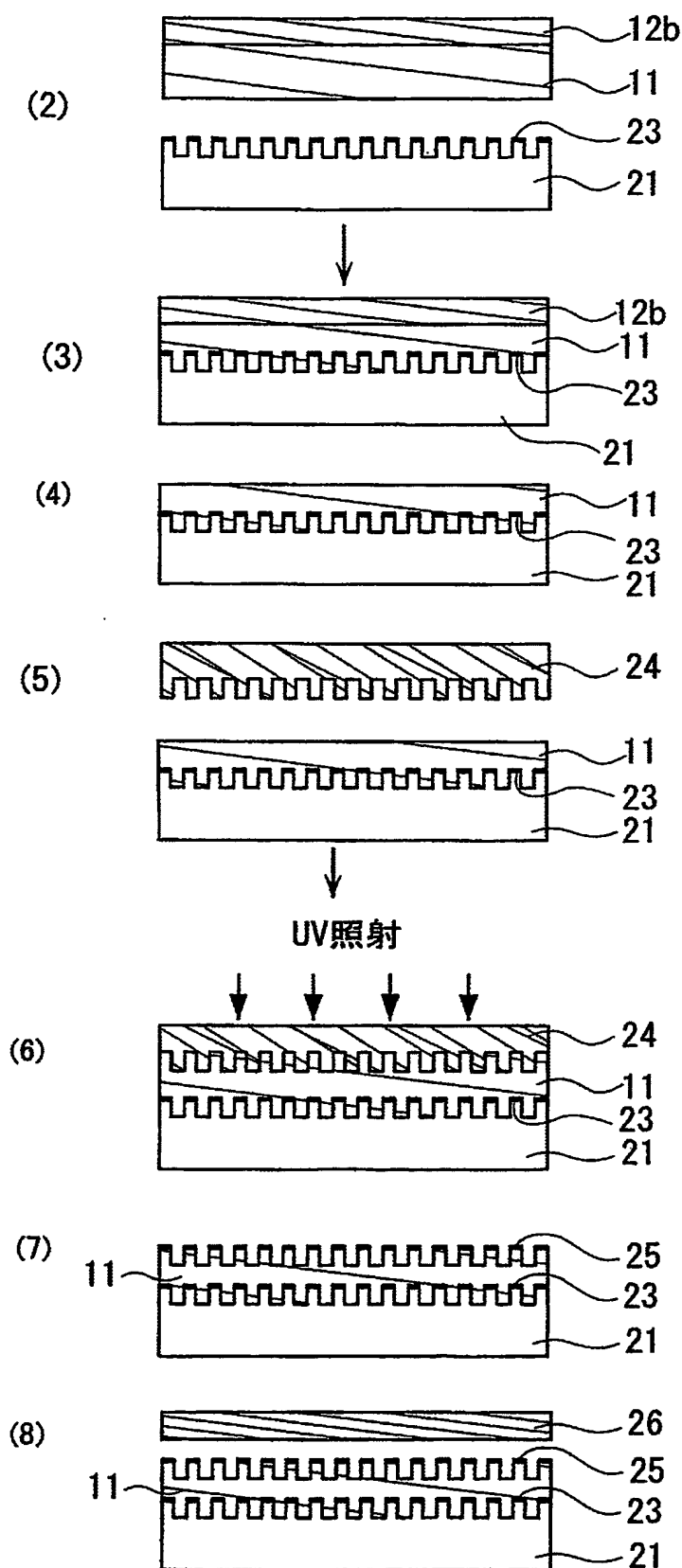
【0117】

- 1 1 光硬化性転写シート
- 1 2 a, 1 2 b 剥離シート
- 2 1 基板
- 2 3 半透明反射層
- 2 4 スタンパ
- 2 5 反射層
- 2 6 有機ポリマーフィルム (カバー層)
- 1, 2 透明樹脂基板
- 1 a, 2 a 反射層
- 3 接着剤層
- 1 b 半透明層
- 4 a ディスク基板
- 5 A, 5 B 紫外線硬化樹脂
- 6 a 反射層 (又は記録層)
- 7 カバー層

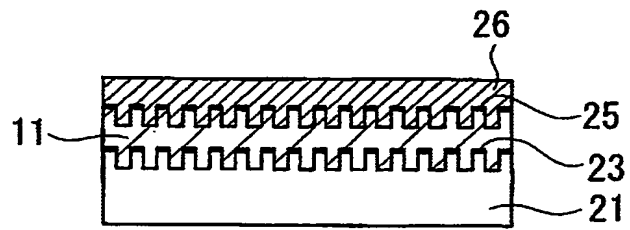
【書類名】 図面
【図 1】



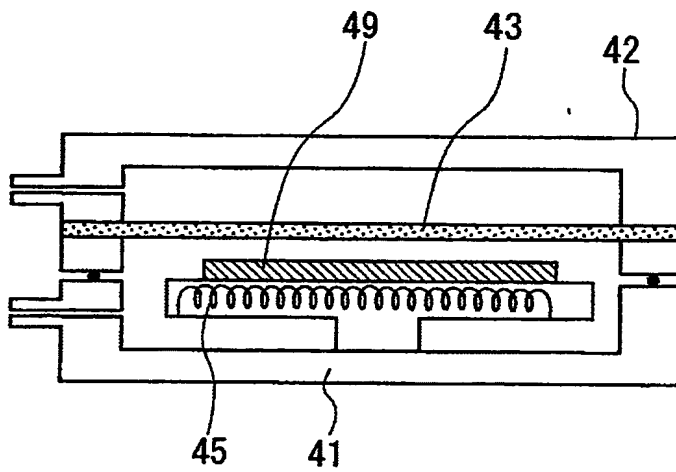
【図 2】



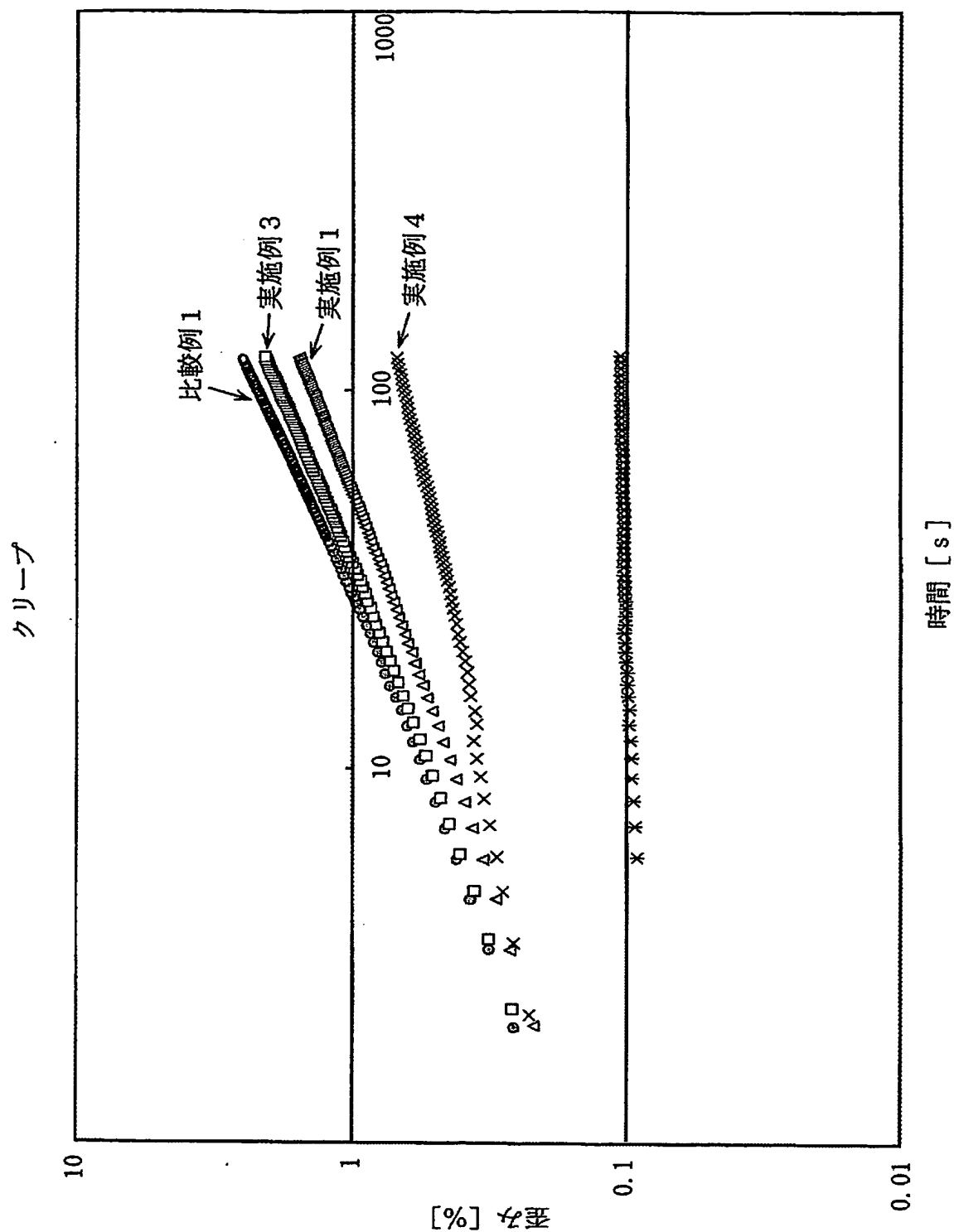
【図 3】



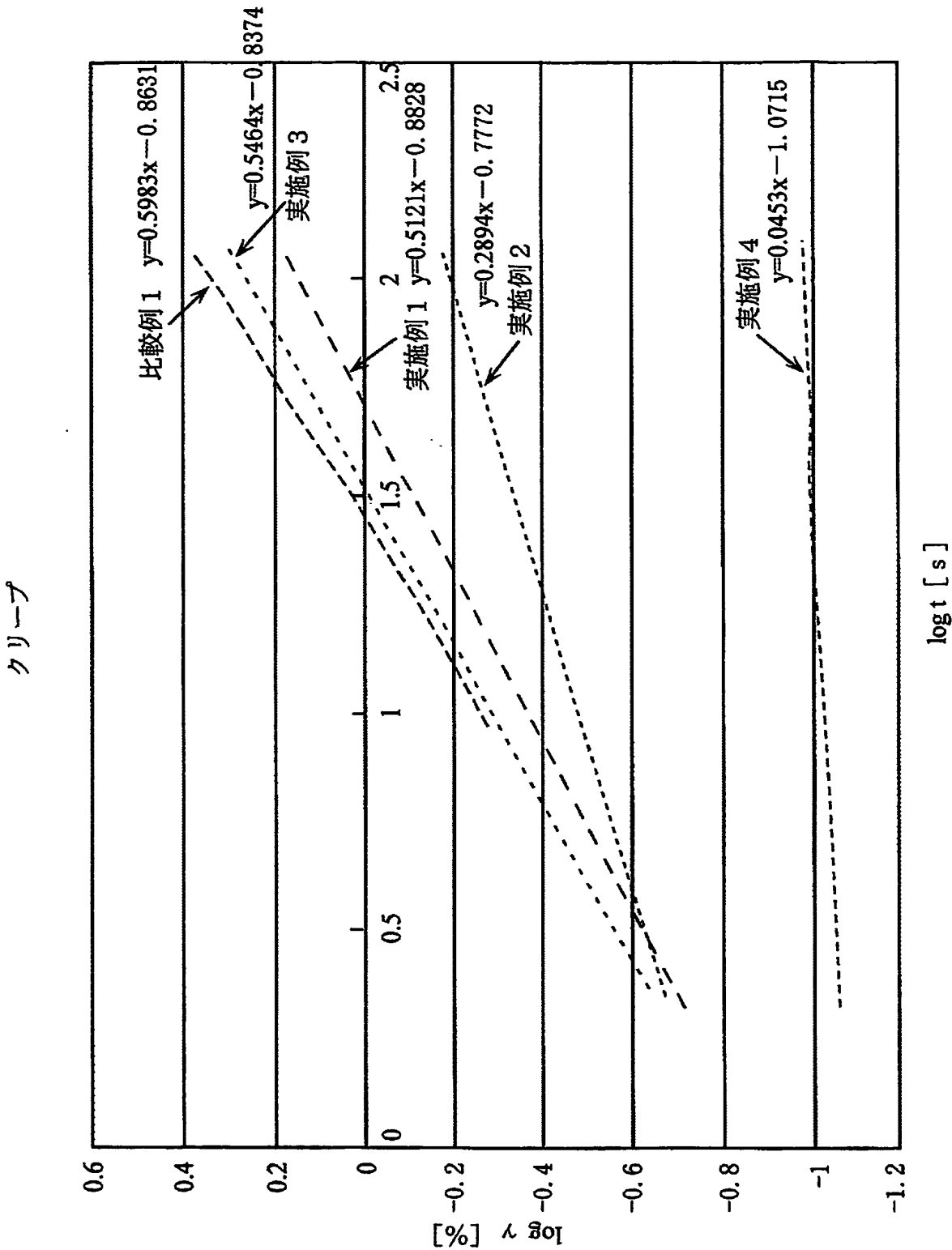
【図 4】



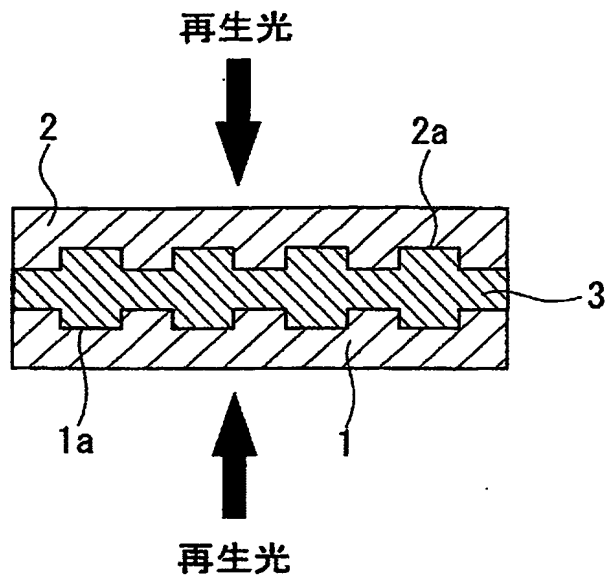
【図 5】



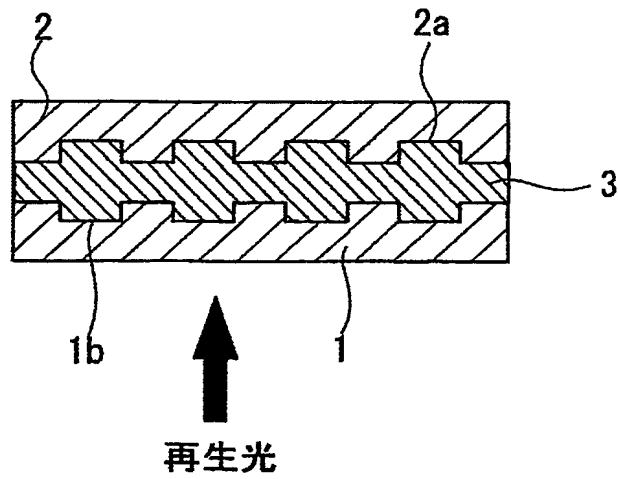
【図6】



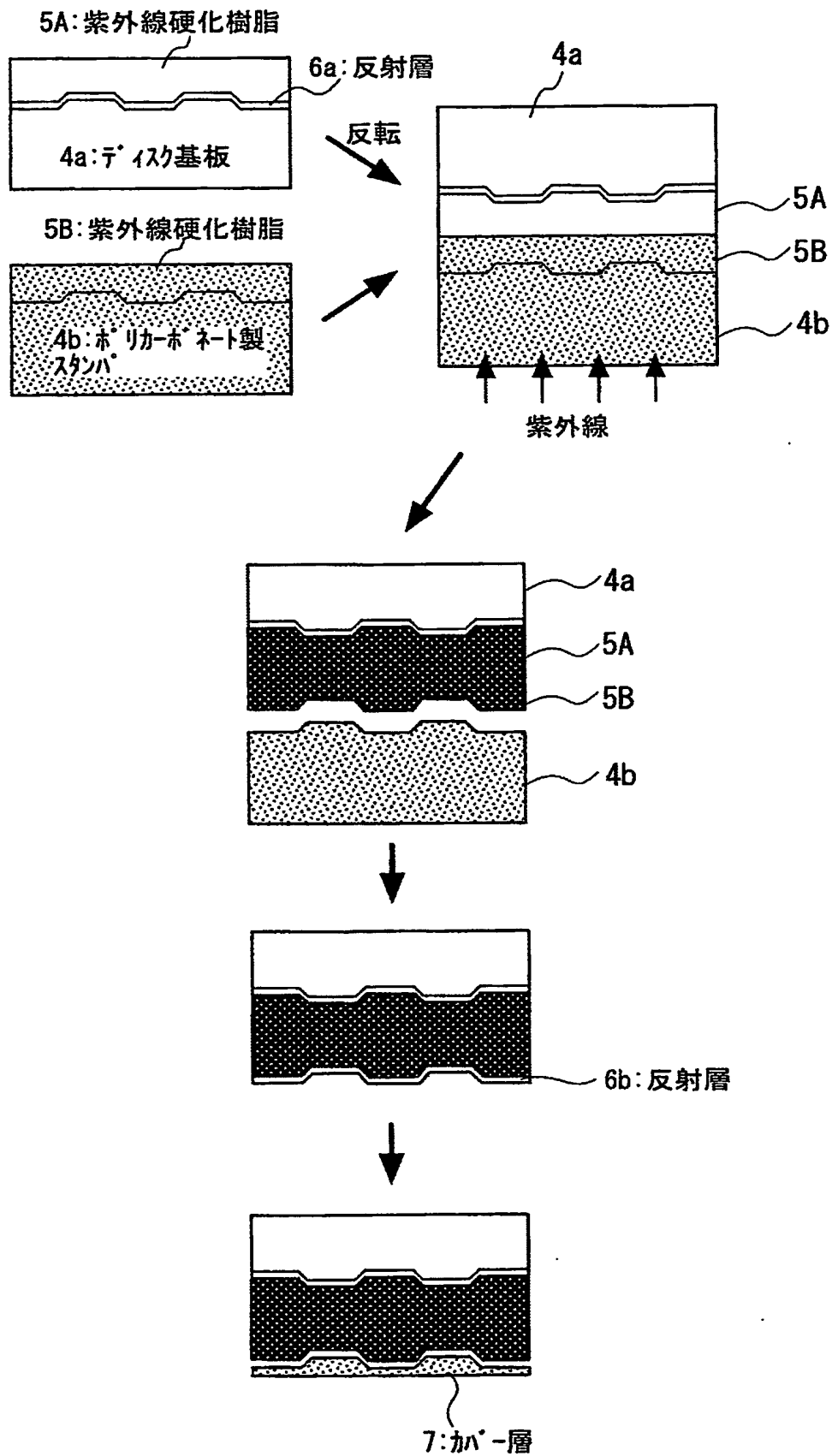
【図 7】



【図 8】



【図 9】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 DVD等の厚さが薄く、高容量の光情報記録媒体の製造に有利な光硬化性転写シートであって、製造時に使用される長尺状シートのロール形態にしても、光硬化性転写層の成分のしみ出しが無く、シート厚の変動もない本発明の光硬化性転写シートを提供すること。

【解決手段】 活性水素を有する官能基及び光重合性官能基を有する反応性ポリマーを含む、加圧により変形可能な光硬化性組成物からなる光硬化性転写層を有する光硬化性転写シートであって、光硬化性組成物が、さらに活性水素を有する官能基と反応性を有する基を少なくとも2個有する化合物を含んでいることを特徴とする光硬化性転写シート；これを用いた光情報記録媒体の製造方法；及び光情報記録媒体。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-370779
受付番号	50301803092
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成15年11月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年10月30日

特願 2 0 0 3 - 3 7 0 7 7 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 7 8]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区京橋 1 丁目 1 0 番 1 号

氏 名

株式会社ブリヂストン